

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-334895

(43)Date of publication of application : 20.11.1992

---

(51)Int.CI. H05B 33/22  
C09K 11/00  
C09K 11/06

---

(21)Application number : 03-105639 (71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 10.05.1991 (72)Inventor : ITO YUICHI

TOMIKAWA NORITOSHI

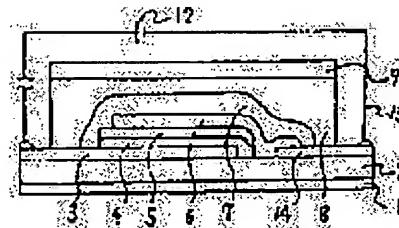
---

## (54) ORGANIC THIN FILM EL ELEMENT

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve ultraviolet ray resistance so as to lengthen the life of an element by installing a specific layer on the surface of a transparent substrate on the side opposed to an anode or between the anode and the transparent substrate.

CONSTITUTION: In an organic thin film EL element consisting of a transparent substrate 2, an anode 3, a hole injection transport layer 4, an organic electron transport luminous layer 5, a cathode 6, etc., a layer 1 containing a metal oxide with transmits visible light but cuts off ultraviolet ray is installed. Resultantly, it is possible to prevent deterioration of organic substance contained in organic thin film EL element caused by ultraviolet ray, to improve ultraviolet ray resistance and to lengthen the life of the element.



---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-334895

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
H 05 B 33/22  
C 09 K 11/00  
11/06

識別記号 広内整理番号  
8815-3K  
F 6917-4H  
Z 6917-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁)

(21) 出願番号 特願平3-105639

(22) 出願日 平成3年(1991)5月10日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 伊藤祐一

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 富川典俊

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

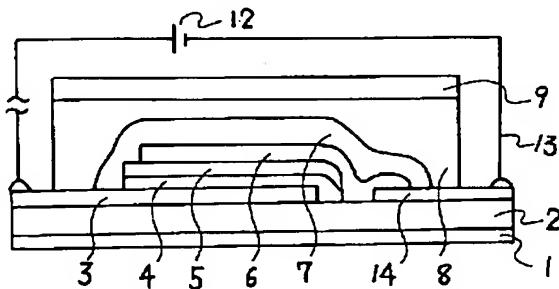
(54) 【発明の名称】 有機薄膜EL素子

(57) 【要約】

【目的】紫外線により劣化しやすい有機物を多く含む有機薄膜EL素子を、耐光性の高い、長寿命の有機薄膜EL素子にすること。

【構成】基板上に酸化亜鉛等の金属酸化物を含む層を設け、有機薄膜EL素子の内部にEL素子を劣化させる有害な紫外線が入射し難くしたことを特徴とする有機薄膜EL素子。

【効果】紫外線が当たる場所で使用しても劣化しにくく、有機薄膜EL素子の長寿命化に効果がある。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも透明基板、陽極、正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層、陰極、または少なくとも透明基板、陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極の順で構成される有機薄膜EL素子において、陽極と反対側の透明基板面上に可視光を透過し紫外線を遮断する金属酸化物を含む層を設けることを特徴とする有機薄膜EL素子。

【請求項2】少なくとも透明基板、陽極、正孔注入輸送層、有機電子輸送層、陰極、または少なくとも透明基板、陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極の順で構成される有機薄膜EL素子において、陽極と透明基板の間に可視光を透過し紫外線を遮断する金属酸化物を含む層を有することを特徴とする有機薄膜EL素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気的な発光、すなわちエレクトロルミネセンス（以下、単にELという）を用いたEL素子に関し、更に詳しくは、少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層、陰極、もしくは少なくとも陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極の順で構成される有機薄膜EL素子に関するものである。

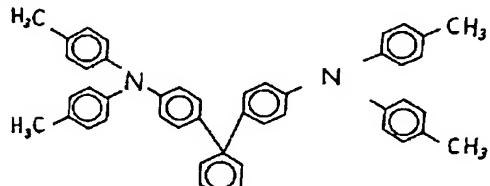
## 【0002】

【従来の技術】従来、有機薄膜EL素子は特開昭57-51781号公報、特開昭59-194393号公報、特開昭63-264692号公報、特開昭63-295695号公報、ジャバニーズ・ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス第25巻第9号773頁（1986年）、アプライド・フィジックス・レター第51巻第12号913頁（1987年）、およびジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス第65巻第9号3610頁（1989年）等によれば、一般的には以下のように作られている。

【0003】まず、ガラスや樹脂フィルム等の透明絶縁性の基板上に蒸着又はスパッタリング法等でインジウムとスズの複合酸化物（以下ITOと略す）の透明導電性被膜の陽極が形成される。次に正孔注入輸送層として銅フタロシアニン、あるいは「化1」で示される化合物：

## 【0004】

## 【化1】

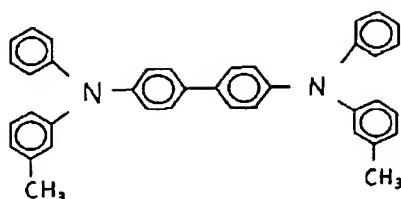


【0005】1,1-ビス(4-ジーパラートリルアミノフェニル)シクロヘキサン、あるいは「化2」で示さ

れる化合物：

## 【0006】

## 【化2】



10

【0007】N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（光吸收端波長約400nm）等のテトラフェニルジアミン誘導体の層を、蒸着や電解重合法等で1μm程度以下の厚さに単層又は積層して形成する。

【0008】次に正孔注入輸送層上に、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、1,2-フタロベリノン誘導体、トリス(8-キノリノール)アルミニウム等（光吸收端波長約460nm）の有機蛍光体を蒸着、又は樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより有機電子輸送発光層を1.0μm程度以下の厚さで形成する。最後に、その上に陰極としてMg, In, Alの単体金属、またはMgとAgの合金（原子比10:1）等を蒸着する。

【0009】以上のように作られた素子は、透明電極側を陽極として20~30V以下の直流低電圧に印加することにより発光層に正孔と電子が注入され、その再結合により発光し1000cd/m<sup>2</sup>程度の輝度が得られている。

【0010】また、アプライド・フィズイクス・レター第57巻第6号531頁（1990年）等によると、安達らは図3に示したように、ITOの陽極上に正孔注入輸送層（4）としてN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、有機発光層（10）として1-[4-N,N-ビス(P-メトキシフェニル)アミノスチリル]ナフタレン、電子注入輸送層（11）として2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール（以下、単にBPDという）、陰極（6）としてMgとAgの合金を順に積層して得た有機薄膜EL素子を作り、同様に20~30V以下の直流低電圧で1000cd/m<sup>2</sup>程度のEL発光を得ている。

【0011】しかし、これらの有機薄膜EL素子は酸素や湿気の浸入を防ぐために封止された状態においても輝度が劣化しやすいという問題があり、100カンデラ/m<sup>2</sup>程度以上の輝度で駆動した場合、千時間程度の寿命である。EL素子の劣化を速める原因の一つとして紫外線が上げられる。ITOを陽極とした通常用いられるアルカリガラス基板は300nm以上の波長の紫外線を通

すために、紫外線の強い屋外のような場所で使用した場合は劣化の問題があった。

## 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題を解決するためになされたもので、紫外線を含む光が照射された環境においても劣化しにくい有機薄膜EL素子を提供することを目的としてなされたものである。

## 【0013】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、すくなくとも透明基板、陽極、正孔注入輸送層、有機電子輸送発光層、陰極、または少なくとも透明基板、陽極、正孔注入輸送層、有機発光層、電子注入輸送層、陰極の順で構成される有機薄膜EL素子において、陽極と反対側の透明基板面上または陽極と透明基板の間に、可視光を透過し紫外線を遮断する金属酸化物を含む層を設けることを特徴とする有機薄膜EL素子である。

【0014】以下に本発明の実施例を示す図面の図1および図2に基いて説明する。図1は、本発明における有機薄膜EL素子が可視光を透過し紫外線を遮断する金属酸化物を含む層(1)、透明基板(2)、陽極(3)、正孔注入輸送層(4)、有機電子輸送層(5)、陰極(6)、封止層(7)、接着性樹脂層(8)、ガラス板(9)の順で構成した例であり、図2の例は、可視光を透過し紫外線を遮断する金属酸化物を含む層(1)を透明基板(2)と陽極(3)の間に配した場合の例である。

【0015】同様に、図3に示す透明基板(2)、陽極(3)、正孔注入輸送層(4)、有機発光層(10)、電子注入層(11)、陰極(6)の順に構成されるEL素子においても同様に可視光を透過し紫外線を遮断する金属酸化物を含む層(1)を陽極と反対側の透明基板面上または透明基板と陽極の間に配することができる。

【0016】金属酸化物を含む層(1)は380nmよりも短い波長の光を遮断し、400nm以上の可視部にあるEL発光を良く通す金属酸化物を用いることが望ましく、EL素子の内部に有害な紫外線が侵入することを防ぐ作用がある。具体的には、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄、酸化クロム、酸化ニッケル等の金属酸化物、アルミニウム、鉄、クロム、セリウム、ジルコニウムおよびチタンから選ばれた少なくとも1種の金属と亜鉛よりなる複合酸化物、アルミニウムとカルシウムの複合酸化物、アルミニウムとカルシウムと亜鉛との複合酸化物、ストロンチウムとチタンとの複合酸化物、ストロンチウムとチタンと亜鉛との複合酸化物さらにはこれらの混合物があげられる。

【0017】まず、図1のEL素子を作製する場合について説明する。透明基板(2)は透明なガラスまたはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートのような透明樹脂フィルムである。この片面にITOや酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛アルミニウムのよ

うな透明導電性物質を真空蒸着やスパッタリング法等で表面抵抗10~50Ω/平方、可視光線透過率80%以上の透明導電膜を被覆し、陽極(3)とする。

【0018】次に透明導電性陽極を所望のパターンにエッチング処理した後、陽極(3)と反対側の基板面に酸化亜鉛を含む層を形成する。製膜方法は真空蒸着法、スパッタリング法等を用いて膜厚0.1~1μm、好ましくは0.5μm以上の酸化亜鉛薄膜を形成するか酸化亜鉛微粒子を含む樹脂を塗布してもよい。

【0019】図2の場合は透明基板(2)上に、膜厚0.1~1μm、好ましくは0.5~1μmの酸化亜鉛薄膜を真空蒸着法、スパッタリング法等で形成した後、その上にITO等の透明導電性物質を真空蒸着法、スパッタリング法等で形成する。次に透明な陽極(3)上に正孔注入輸送層(4)を形成するが、正孔注入輸送材料の好ましい条件は、酸化に対して安定で正孔移動度が大、イオン化エネルギーが陽極材料と発光層材料の中間にあり、成膜性が良く、少なくとも発光層材料の蛍光波長領域において実質的に透明である必要がある。

【0020】具体的には、銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン類もしくはテトラフェニルジアミン誘導体等を単層で、または積層して使用する。テトラフェニルジアミン誘導体の代表的な材料としては、1、1-ビス(4-ジ-パラ-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(パラ-トリル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン、N,N,N',N'-テトラ(パラ-トリル)-4,4'-ジアミノビフェニル等があげられるが、上記例に特に限定されるものではない。

【0021】これらの化合物を用いた正孔注入輸送層(4)の成膜は、透明電極の陽極(3)上に主に蒸着により形成されるが、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリメチルフェニルシラン等の樹脂中に、分散させてスピンドル等の方法でコーティングすることによって形成することも可能である。正孔注入輸送層(4)の膜厚は、単層または積層により形成する場合においても1μm以下であり、好ましくは0.03~0.1μmである。また、銅フタロシアニンのように結晶性で蒸着膜表面が凹凸になりやすい正孔注入輸送材料を用いた場合には、蒸着中に基板冷却を行い非晶質な蒸着膜を得ることもできる。

【0022】次に正孔注入輸送層(4)上に、有機電子輸送発光層(5)を形成するが、有機電子輸送発光層(5)に用いる蛍光体は、可視領域に蛍光を有し、適当な方法で成膜できる任意の蛍光体が可能である。例えば、アントラセン、サリチル酸塩、ビレン、コロネン、ペリレン、テトラフェニルブタジエン、9,10-ビス(フェニルエチニル)アントラセン、8-キノリノール

リチウム、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5,7-ジクロロ,8-キノリノール)アルミニウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)亜鉛、トリス(5-フルオロー-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(8-キノリノール)スカンジウム、ビス[8-(パラ-トシル)アミノキノリン]亜鉛錯体およびカドミウム錯体、1,2,3,4-テトラフェニルブタジエン、ベンタフェニルブタジエン等があげられる。

【0023】有機電子輸送発光層(5)中の蛍光体は、発光波長変換、発光効率向上のために2種類以上の蛍光体を混合するか、多種類の蛍光体の発光層を2層以上積層してもよく、そのうちの一方は赤外域または紫外域に蛍光を示すものであってもよい。

【0024】有機電子輸送発光層(5)の成膜方法は、真空蒸着法、累積膜法、または適当な樹脂バインダー中に分散させてスピンドルコートなどの方法でコーティングすることにより行われる。有機電子輸送発光層(5)の膜厚は、単層または積層により形成する場合においても1μm以下であり、好ましくは0.03~0.1μmである。

【0025】次に有機電子輸送発光層(5)を有機発光層(10)と電子注入輸送層(11)とに機能分離して配する場合、電子注入輸送材料の好ましい条件は、電子移動度が大きく、LUMOのエネルギーレベルが有機発光層材料のLUMOのエネルギーレベルと同程度から陰極材料のフェルミレベルの間にあり、仕事関数が有機発光層材料より大きく、成膜性が良いことである。例としては、BPBD, 3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボキシリービス-ベンズイミダゾール等があげられるが、上記例に特に限定されるものではない。

【0026】電子注入輸送層(11)の成膜方法は、真空蒸着法、累積膜法、または適当な樹脂バインダー中に分散させてスピンドルコートなどの方法でコーティングすることにより行なわれる。電子注入輸送層(11)の膜厚は、1μm以下であり、好ましくは0.01~0.1μmである。

【0027】次に陰極(6)を有機電子輸送発光層(5)または電子注入輸送層(11)上に形成する。陰極は、電子注入を効果的に行なうために低仕事関数の物質が使われ、Li, Na, Mg, Ca, Sr, Al, Ag, In, Sn, Zn, Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系が用いられる。陰極(6)の形成方法は、抵抗加熱方法により10<sup>-5</sup>Torrオーダー以下の真空中で成分ごとに別々の蒸着源から水晶振動子式膜厚計でモニターしながら共蒸着する。このとき、0.05~0.3μm程度の膜厚で形成されるが、電子ビーム蒸着やスパッタリング法により共蒸着ではなく、合金ターゲットを用いて成膜することもできる。

【0028】次に素子の有機層、電極の酸化を防ぐために素子上に封止層(7)を形成する。封止層(7)は陰極(6)の形成後直ちに形成する。封止層材料の例としては、SiO<sub>2</sub>, SiO, GeO, MoO<sub>3</sub>等の酸化物、MgF<sub>2</sub>, LiF, BaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub>等の沸化物、GeS, SnS等の硫化物等のバリアー性の高い無機化合物があげられるが、上記例に限定されるものではない。これらを単体または複合して蒸着、スパッタリング法等により成膜する。抵抗加熱方式で蒸着する場合には、低温で蒸着できるGeOが優れている。

【0029】さらに湿気の浸入を防ぐ為に低吸湿性の光硬化性接着剤、エポキシ系接着剤等の接着性樹脂層(8)を用いて、ガラス板(9)を接着し密封する。ガラス板以外にも金属板、プラスチック板等を用いることができる。

【0030】以上のように構成した有機薄膜EL素子は、正孔注入輸送層(4)側を正として電源(12)にリード線(13)で接続し直流電圧を印加することにより空気中で安定に発光するが、交流電圧を印加した場合にも正孔注入輸送層(4)側の電極が正に電圧印加されている間は発光する。

### 【0031】

【実施例】<実施例>以下、本発明のEL素子の実施例を図1に従って、説明する。まず、透明絶縁性の基板(2)として、厚さ1.1mmのアルカリガラス板を用い、この上に1200ÅのITOを被覆して陽極(3)とした。このガラスの透過スペクトルを図4のグラフ1に示す。次にITO被覆面と反対側のガラス面にスパッタリング法により600Åの酸化亜鉛薄膜を形成し、金属酸化物を含む層(1)とした。

【0032】酸化亜鉛薄膜形成後の透過スペクトルを図4のグラフ2に示す。この透明導電性ガラス基板を十分に洗浄後、正孔注入輸送層(4)として、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンを500Å蒸着した。次に有機電子輸送発光層(5)としてトリス(8-キノリノール)アルミニウムを500Å蒸着し、その上面に陰極(6)としてMg-Li合金を共蒸着によりLiの割合が26モル%となるよう100Å蒸着した後、続けてMgだけを2100Å蒸着した。最後に封止層(6)としてGeOを2μm蒸着後、ガラス板(15)を紫外線硬化接着剤(16)で接着し密封した。

【0033】この素子は直流40mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で駆動すると1590cd/m<sup>2</sup>の輝度で緑色発光をしたが、島津RF-5000型分光蛍光光度計(150WのXeランプ光源)の0次光を10nmのスリット巾で10分間陽極(4)と陰極(6)を導通した状態で照射したところ、直流40mA/cm<sup>2</sup>の電流密度では1020cd/m<sup>2</sup>の輝度に劣化していた。

【0034】<比較例>実施例1で作製した素子から酸

化亜鉛を含む層(1)を除いた構成の素子を作製した。この素子は直流 $4.0\text{ mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で $1.380\text{ cd}/\text{m}^2$  の輝度を示したが、実施例1と同様に光照射を行なった後は、素子の電気抵抗が増大し $0.04\text{ mA}/\text{cm}^2$  程度の電流しか流れず $1\text{ cd}/\text{m}^2$  以下の発光しか示さなかった。

## 【0035】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、酸化亜鉛等の紫外線を遮断し、かつ可視光を透過する金属酸化膜を含む層を透明基板上に設けることにより、有機薄膜EL素子中に含まれる有機物質が紫外線によって劣化することから免れ、紫外線耐性が向上し、有機薄膜EL素子の長寿命化に効果がある。

## 【0036】

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機薄膜EL素子の一実施例を示す説

明図である。

【図2】有機薄膜EL素子の他の例を示す説明図である。

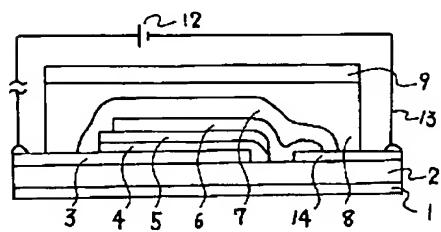
【図3】本発明の有機薄膜EL素子のその他の実施例を示す説明図である。

【図4】ITOを被覆したガラス(1)およびITOと酸化亜鉛を被覆したガラス(2)の透過スペクトルを示すグラフ図である。

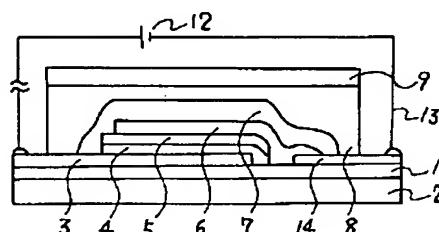
## 【符号の説明】

- 10 (1) 金属酸化物を含む層 (2) 基板 (3) 陽極  
 (4) 正孔注入輸送層 (5) 有機電子輸送発光層  
 (6) 陰極 (7) 封止層 (8) 接着性樹脂層  
 (9) ガラス板 (10) 有機発光層 (11) 電子注入  
 輸送層 (12) 電源 (13) リード線 (14) 陰極取り  
 出し口

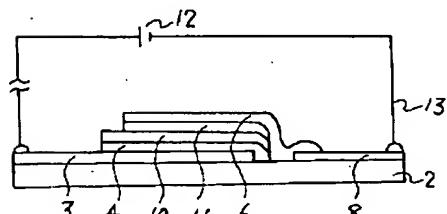
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

